

Docket No.: M1071.1853/1853  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

---

In re Patent Application of:  
Satoshi Kakihara, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: NEGATIVE TEMPERATURE  
COEFFICIENT THERMISTOR AND  
METHOD FOR MANUFACTURING THE  
SAME

---

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-216770	July 25, 2002

Application No.: Not Yet Assigned

Docket No.: M1071.1853/1853

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: July 21, 2003

Respectfully submitted,

By Edward A. Meilman

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-216770

[ ST.10/C ]:

[JP2002-216770]

出願人

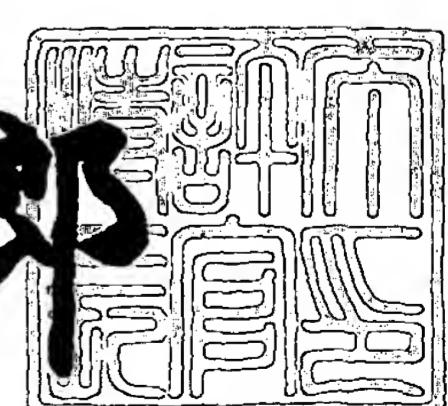
Applicant(s):

株式会社村田製作所

2003年 6月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046452

【書類名】 特許願  
【整理番号】 31-0264  
【提出日】 平成14年 7月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01C 7/04  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式会社村田  
製作所内  
【氏名】 柿原 佐斗志  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式会社村田  
製作所内  
【氏名】 石井 武彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式会社村田  
製作所内  
【氏名】 流田 賢治  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式会社村田  
製作所内  
【氏名】 川瀬 政彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式会社村田  
製作所内  
【氏名】 藤田 聰  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006231  
【氏名又は名称】 株式会社村田製作所  
【代表者】 村田 泰隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005304

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負特性サーミスタおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体と、該サーミスタ素体の内部に形成された内部電極と、前記サーミスタ素体の両端部に前記内部電極と導通するように形成された外部電極と、を備え、

Cu以外の金属粉末を主成分とする内部電極用材料に、Cu, Cu酸化物またはCu化合物のいずれかが含有されていることを特徴とする負特性サーミスタ。

【請求項2】 遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体と、該サーミスタ素体の内部に形成された内部電極と、前記サーミスタ素体の両端部に前記内部電極と導通するように形成された外部電極と、を備え、

Cu以外の金属粉末を主成分とする内部電極用材料および外部電極用材料に、Cu, Cu酸化物またはCu化合物のいずれかが含有されていることを特徴とする負特性サーミスタ。

【請求項3】 遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体用グリーンシートを用意する第1の工程と、

前記グリーンシート上に、Cu以外の金属粉末が主成分かつCu, Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有する内部電極用導電性ペーストを塗布して内部電極層を形成する第2の工程と、

前記第1の工程または第2の工程におけるグリーンシートを任意に積み重ねて対向する平面を有する積層体とする第3の工程と、

前記積層体を焼成して焼成体とする第4の工程と、

前記焼成体の両端部に、外部電極を形成して焼き付ける第5の工程と、を含む負特性サーミスタの製造方法であって、

前記第4の工程において、前記積層体を、最高温度1000～1350℃で、かつ酸素比率20～80%の雰囲気で焼成し、かつ焼成の最高温度後の冷却過程で、冷却速度を100～300℃/時とする工程を備えることを特徴とする、負特性サーミスタの製造方法。

【請求項4】 遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体用グリーンシ

ートを用意する第1の工程と、

前記グリーンシート上に、Cu以外の金属粉末が主成分でかつCu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有する内部電極用導電性ペーストを塗布して内部電極層を形成する第2の工程と、

前記第1の工程または第2の工程におけるグリーンシートを任意に積み重ねて対向する平面を有する積層体とする第3の工程と、

前記積層体を焼成して焼成体とする第4の工程と、

前記焼成体の両端部に、Cu以外の金属粉末が主成分でかつCu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有する外部電極を形成して焼き付ける第5の工程と、を含む負特性サーミスタの製造方法であって、

前記第4の工程において、前記積層体を、最高温度1000～1350℃で、かつ酸素比率20～80%の雰囲気で焼成し、かつ焼成の最高温度後の冷却過程で、冷却速度を100～300℃／時とする工程を備えることを特徴とする、負特性サーミスタの製造方法。

【請求項5】 前記第4の工程において、焼成の最高温度後の冷却過程で、800～1100℃で一旦冷却を停止し、800～1100℃の温度で60～600分間保持した後、再び冷却を開始する工程を備えることを特徴とする、請求項3または請求項4に記載の負特性サーミスタの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

この発明は、負特性サーミスタに関し、特に、内部電極を有する負特性サーミスタおよびその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

温度センサや温度補償などに用いられる負特性サーミスタは、低抵抗化が求められており、特開平4-328801号公報には、Mn、Co、Niなどを含有するスピネル系金属酸化物焼結体からなる負特性サーミスタ素体にCuを添加して、負特性サーミスタの比抵抗を低下させることが開示されている。

【0003】

また、特許第3218906号には、負特性サーミスタ素体の端面に塗付する外部電極用材料にCuを含有させ、電極中のCu成分を電極と素体との界面に偏在させることが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

これらの従来技術については、実施例としてリードタイプを対象としているが、これらの従来技術を図2に示すようなチップ型の負特性サーミスタ1に当てはめた場合、以下に示すような問題点が生じる。

【0005】

まず、セラミック調合組成にCuを含有させ、負特性サーミスタ素体2全体にCuを含有させる方法では、負特性サーミスタ素体全体が低比抵抗となる。したがって、チップ状の負特性サーミスタ素体の両端部に形成した外部電極3、3に電解メッキを用いてメッキ膜を形成すると、負特性サーミスタ素体2表面にメッキ膜が形成されるという問題が生じる。

【0006】

また、電極形成材料にCuを含有させ、電極から負特性サーミスタ素体2へCuを拡散させる方法では、図3に示す負特性サーミスタ11のように、チップ状の負特性サーミスタ素体12のA、A部分が、他の部分よりも低比抵抗となる。したがって、チップ状の負特性サーミスタ素体12の両端部にCuを含む電極形成材料を塗付し、焼き付けて外部電極13、13を形成し、その上に、電解メッキによりメッキ膜を形成すると、負特性サーミスタ素体12表面にメッキ膜が形成されてしまうという問題がある。これは、負特性サーミスタ素体12表面のa部分がメッキ成長のコアとなるためと考えられる。

【0007】

さらに、これら従来技術の問題点を解消するための改善方法として以下の手段が講じられてきた。すなわち、図4に示す負特性サーミスタ21のように、チップ状の負特性サーミスタ素体22の内部に、前記負特性サーミスタ素体22の両端部に形成された外部電極23、23と導通するように内部電極24、24を形

成する方法である。

【0008】

しかしながら、負特性サーミスタ21の外部電極23、23形成材料にCuを含有させても、内部電極24、24を通じて負特性サーミスタ素体22内部にCuが拡散するものの、その拡散量は抵抗値を制御するには不十分であり、負特性サーミスタ21の低抵抗化を十分に図ることはできなかった。

【0009】

本発明の目的は、内部電極を有する負特性サーミスタにおいて、より低抵抗化を実現し、かつ電解メッキ時のメッキ成長を防止できる負特性サーミスタおよびその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この第1の発明にかかる負特性サーミスタは、遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体と、該サーミスタ素体の内部に形成された内部電極と、前記サーミスタ素体の両端部に前記内部電極と導通するように形成された外部電極と、を備え、Cu以外の金属粉末を主成分とする内部電極用材料に、Cu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかが含有されていることを特徴とする。

【0011】

この第2の発明にかかる負特性サーミスタは、遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体と、該サーミスタ素体の内部に形成された内部電極と、前記サーミスタ素体の両端部に前記内部電極と導通するように形成された外部電極と、を備え、Cu以外の金属粉末を主成分とする内部電極用材料および外部電極用材料に、Cu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかが含有されていることを特徴とする。

【0012】

ここで、サーミスタ素体は遷移金属酸化物を主成分としているが、例えばMn、Ni、Co、Feのうち少なくとも一つを主成分にする方が望ましい。また含有比率は80～100%である方が望ましい。

【0013】

また、内部電極形成材料はCu以外のAg, Pd, Ptのうち少なくとも一つを主成分とする方が望ましい。また、含有比率は84～96%である方が望ましい。さらに、Cuの含有比率は4～16%である方が望ましい。

## 【0014】

また、外部電極形成材料はCu以外のAg, Pd, Ptのうち少なくとも一つを主成分とする方が望ましい。また、含有比率は84～96%である方が望ましい。さらに、Cuの含有比率は4～16%である方が望ましい。

## 【0015】

この第3の発明にかかる負特性サーミスタの製造方法は、遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体用グリーンシートを用意する第1の工程と、前記グリーンシート上に、Cu以外の金属粉末が主成分でかつCu, Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有する内部電極用導電性ペーストを塗布して内部電極層を形成する第2の工程と、前記第1の工程または第2の工程におけるグリーンシートを任意に積み重ねて対向する平面を有する積層体とする第3の工程と、前記積層体を焼成して焼成体とする第4の工程と、前記焼成体の両端部に、外部電極を形成して焼き付ける第5の工程と、を有する負特性サーミスタの製造方法であって、前記第4の工程において、前記積層体を、最高温度1000～1350℃で、かつ酸素比率20～80%の雰囲気で焼成し、かつ焼成の最高温度後の冷却過程で、冷却速度を100～300℃/時とする工程を備えることを特徴とする。

## 【0016】

この第4の発明にかかる負特性サーミスタの製造方法は、遷移金属酸化物を主成分とするサーミスタ素体用グリーンシートを用意する第1の工程と、前記グリーンシート上に、Cu以外の金属粉末が主成分でかつCu, Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有する内部電極用ペーストを塗布して内部電極層を形成する第2の工程と、前記第1の工程または第2の工程におけるグリーンシートを任意に積み重ねて対向する平面を有する積層体とする第3の工程と、前記積層体を焼成して焼成体とする第4の工程と、前記焼成体の両端部に、Cu以外の金属粉末が主成分でかつCu, Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有する外

部電極を形成して焼き付ける第5の工程と、を有する負特性サーミスタの製造方法であって、前記第4の工程において、前記積層体を、最高温度1000～1350℃で、かつ酸素比率20～80%の雰囲気で焼成し、かつ焼成の最高温度後の冷却過程で、冷却速度を100～300℃/時とする工程を備えることを特徴とする。

## 【0017】

この第5の発明にかかる負特性サーミスタの製造方法は、前記第3もしくは第4の発明にかかる前記第4の工程において、焼成の最高温度後の冷却過程で、800～1100℃で一旦冷却を停止し、800～1100℃の温度で60～600分間保持した後、再び冷却を開始する工程を備えることを特徴とする。

## 【0018】

上記の本発明において、内部電極形成材料に、Cu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有させることにより、焼成時に内部電極からサーミスタ素体の外表面近傍を除く略全体へCuを拡散させることができ、負特性サーミスタのさらなる低抵抗化を実現することができる。

## 【0019】

また、サーミスタ素体の外表面近傍は、Cuが拡散されず低抵抗化されにくいため、サーミスタ素体表面へのメッキ膜形成を抑制できる。

## 【0020】

さらに、焼成時の温度プロファイルや炉内酸素濃度を調節して、Cu拡散量を制御することで、一定の組成であっても、広範囲での抵抗値調整やB定数調整が可能となる。

## 【0021】

## 【発明の実施の形態】

## 【実施例1】

この発明の1つの実施の形態について説明する。図1は、この発明に係る負特性サーミスタ31の断面図である。

## 【0022】

負特性サーミスタ31は、負特性サーミスタ素体32と、該負特性サーミスタ

素体32の内部に形成された内部電極33、33と、前記負特性サーミスタ素体32の端面に前記内部電極33、33と導通するように形成された外部電極34、34と、を備える。

## 【0023】

内部電極33、33に用いられる内部電極用材料にはCuが含有されており、このCuは内部電極33、33付近に拡散している。したがって、負特性サーミスタ素体32の内部の比抵抗は、前記負特性サーミスタ素体32の外表面近傍よりも低くなっている。

## 【0024】

前記負特性サーミスタ31は、以下の製造方法により作製される。

まず、80wt%のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>および20wt%のNiOからなるサーミスタ材料に、有機バインダ、分散材、消泡剤、水を加え、厚み40μmのセラミックグリーンシートを作製する。

## 【0025】

次に、このセラミックグリーンシートを所定の大きさにカットし、このセラミックグリーンシートを適宜積層、圧着して、個々のチップ状に切断すると内部電極33、33に相当する内部電極用材料の導電性ペーストを印刷し、乾燥する。導電性ペーストは、63wt%のAg、27wt%のPd、および10wt%のCuからなる金属粉末を調合し、有機溶剤を加えて混練したものである。

## 【0026】

さらに、内部電極33、33を形成するための導電性ペーストを印刷、乾燥したセラミックグリーンシートと、導電性ペーストが印刷されていないセラミックグリーンシートとを、積層し、圧着した後、所定のチップサイズに切断し、未焼成の負特性サーミスタ素体（未焼成積層体）を得る。

## 【0027】

この未焼成積層体を、最高温度1200°Cで焼成し、負特性サーミスタ素体（焼結体）を得る。このときの炉内酸素濃度は20%であり、冷却速度は200°C/hで最高温度から室温まで冷却させる。

## 【0028】

次いで、焼結体の両端部に外部電極ペーストを塗布し、焼き付けて外部電極を形成する。外部電極ペーストは90wt%のAg、10wt%のPdからなり、850°Cで焼き付ける。このときの炉内酸素濃度は20%である。さらに、その上に電解メッキを施し、下層にNi、上層にSnとなるメッキ膜でコーティングする。

## 【0029】

この負特性サーミスタについて、内部電極中のCu濃度、抵抗値、抵抗値ばらつき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた結果を、表1に示す。

## 【実施例2】

次に、この発明の他の実施の形態である負特性サーミスタについて、図1の負特性サーミスタ31の正面断面図を援用して説明する。

## 【0030】

実施例2の負特性サーミスタは、内部電極33、33用材料および外部電極34、34用材料にCuが含有されており、負特性サーミスタ素体32の前記内部電極33、33付近にCuが拡散し、負特性サーミスタ素体32の内部の比抵抗が、負特性サーミスタ素体32の外表面近傍よりも低くなっている。

## 【0031】

なお、外部電極34、34用材料に含まれるCuは、外部電極34、34焼き付け時に、内部電極33、33を通じて、前記負特性サーミスタ素体32の前記内部電極33、33付近に拡散する。

## 【0032】

前記負特性サーミスタは、実施例1の負特性サーミスタの製造方法により、負特性サーミスタ素体（焼結体）を作製する。この負特性サーミスタ素体（焼結体）の両端部に80wt%のAg、10wt%のPd、および10wt%のCuからなる外部電極ペーストを塗付し、実施例1の負特性サーミスタの製造方法と同条件で焼き付けて外部電極を形成する。下層にNi、上層にSnとなるメッキ膜でコーティングする。

## 【0033】

この負特性サーミスタについて、内部電極中のCu濃度、抵抗値、抵抗値ばら

つき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた結果を、表1に示す。

【比較例1】

比較例として、従来例の図3に相当する負特性サーミスタ11を作製し、実施例1、2と同様、抵抗値、抵抗値ばらつき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた。その結果を表1に示す。なお、外部電極ペースト中のCu添加量は10wt%とする。

【比較例2】

他の比較例として、従来例の図4に相当する負特性サーミスタ21を作製し、実施例1、2と同様、内部電極中のCu濃度、抵抗値、抵抗値ばらつき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた結果を表1に示す。なお、外部電極ペースト中のCu添加量は10wt%とする。

【0034】

【表1】

	内部電極 Cu添加量 (wt%)	外部電極 Cu添加量 (wt%)	拡散後内部電極Cu 濃度 (at%)	抵抗値(R 25) (Ω)	抵抗値ば らつき3 CV (%)	B定数 (K)	B定数ば らつき3 CV (%)	高温放置 △R25 (%)
実施例1	10	0	11.5	996	7.6	3430	0.5	0.5
実施例2	10	10	12.5	884	7.2	3420	0.6	0.6
比較例1	—	10	—	1.2K	14.1	3472	1.3	3.6
比較例2	0	10	2.1	1.1K	12.3	3465	1.2	3.2

【0035】

表1から明らかなように、比較例1のように、内部電極を有しない負特性サーミスタ11の場合、外部電極用材料にCuを添加しても、外部電極13、13焼き付け時のCu拡散は外部電極13、13近傍A、A部分にとどまるので、負特性サーミスタ11の抵抗値の低下に十分な効果を及ぼさない。

【0036】

さらに、比較例2のように、内部電極を有する負特性サーミスタ21の場合、外部電極用材料にCuを添加しても、外部電極23、23焼き付け時のCu拡散は内部電極24、24を通じて負特性サーミスタ素体22内部に届くものの、その拡散量は不十分であり、負特性サーミスタ21の低抵抗化は不十分である。

【0037】

一方、実施例1のように、内部電極を有する負特性サーミスタ31の場合、内部電極用材料にCuを添加すると、焼成時のCu拡散により、内部電極33、33から負特性サーミスタ素体32の外表面近傍を除く略全体へCuを拡散させることができ、Cu拡散領域が拡大するので、低抵抗化が可能となる。

## 【0038】

さらに、内部電極33、33近傍にCu拡散層が形成され、内部電極33、33と負特性サーミスタ素体32間が化学的な接合となるため、金属とセラミックの接合性が向上する。また、内部電極33、33を有することで拡散の濃度勾配が小さくなり、抵抗値やB定数のばらつき、およびその経時変化が低減される。

## 【0039】

また、実施例2においては、内部電極を有する負特性サーミスタ41を作製する場合、内部電極用材料だけでなく、外部電極用材料にもCuを添加している。これにより、焼成時のCu拡散だけでなく、外部電極44、44の焼き付け時にも内部電極33、33を通じて負特性サーミスタ素体32の内部、すなわち外表面近傍を除く略全体にCuが拡散するため、実施例1と比べて、さらに低抵抗化を図ることが可能となる。

## 【0040】

実施例1および比較例1において、外部電極を焼き付けた後、該外部電極上にNi/Sn電解メッキを施した際のメッキ成長量を、内部電極33、33形成材料および外部電極13、13形成材料に添加するCu量を変化させて調べた結果を表2に示す。

## 【0041】

【表2】

	内部電極 Cu添加量 (wt%)	外部電極 Cu添加量 (wt%)	めっき成長 (μm)
実施例1	4	0	0
	8	0	0
	16	0	0
比較例2	—	0	0
	—	4	12
	—	8	16
	—	16	18

## 【0042】

表2に明らかなように、比較例1のように、内部電極を有しない負特性サーミスタ11の外部電極用材料にCuを添加した場合、Cu拡散層が外部電極13、13を越えて形成された部分A、Aが負特性サーミスタ素体12の他の部分よりも比抵抗が低いため、負特性サーミスタ素体12表面にメッキ膜が形成される。これは、負特性サーミスタ素体12表面のa部分がメッキ成長のコアとなるためと考えられる。

## 【0043】

一方、実施例1のように、内部電極を有する負特性サーミスタ31を作製する場合、内部電極用材料にCuを添加するので、内部電極33、33から負特性サーミスタ素体32の内部、すなわち外表面近傍を除く略全体へCuが拡散し、前記負特性サーミスタ素体32の内部の比抵抗は低くなる。

## 【0044】

したがって、負特性サーミスタ素体32の外表面近傍の比抵抗は内部よりも高く、負特性サーミスタ素体32表面へのメッキ膜形成を抑制できる。

## 【実施例3】

以下、実施例1の負特性サーミスタ31の製造方法につき、以下①、②の項目について、条件を変化させた。詳細な製造条件を表3に示す。

①負特性サーミスタ素体32（未焼成積層体）の焼成温度、炉内酸素比率

②焼成工程の冷却過程における冷却速度

内部電極中のCu濃度、抵抗値、抵抗値ばらつき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた結果を表4に示す。

【0045】

【表3】

試料No.	積層体焼成温度(℃)	炉内酸素比率(%)	冷却速度(℃/hr)	備考
1	950	20	200	焼成温度変更
2	1000	20	200	
3	1100	20	200	
4	1350	20	200	
5	1370	20	200	
6	1100	10	200	焼成雰囲気変更
7(No.3と同)	1100	20	200	
8	1100	50	200	
9	1100	80	200	
10	1100	90	200	冷却速度変更
11	1100	20	50	
12	1100	20	100	
13(No.3と同)	1100	20	200	
14	1100	20	300	
15	1100	20	350	

【0046】

【表4】

試料No.	拡散後内部電極Cu濃度(at%)	抵抗値(R <sub>25</sub> )(Ω)	抵抗値ばらつき3CV(%)	B定数(K)	B定数ばらつき3CV(%)	高温放置△R(%)
1	16	437	12	3642	1.2	4.3
2	13	138	5	3268	0.5	1.6
3	12	68	4	3209	0.4	1.5
4	11	189	6	3358	0.5	1.5
5	10	487	18	3668	2.2	6.7
6	14	447	13	3612	1.6	3.3
7(No.3と同)	13	138	5	3268	0.5	1.6
8	13	79	4	3246	0.3	1.2
9	15	218	6	3367	0.4	1.4
10	16	401	10	3602	1.6	3.7
11	16	388	11	3579	1.5	3.8
12	13	102	4	3287	0.4	1.6
13(No.3と同)	13	138	5	3268	0.5	1.6
14	15	244	5	3398	0.4	1.7
15	15	374	10	3525	1.3	3.8

## 【0047】

## 【実施例4】

以下、実施例2の負特性サーミスタの製造方法につき、以下①、②の項目について、条件を変化させた。詳細な製造条件を表5に示す。

①負特性サーミスタ素体32（未焼成積層体）の焼成温度、炉内酸素比率

②焼成工程の冷却過程における冷却速度

内部電極中のCu濃度、抵抗値、抵抗値ばらつき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた結果を表6に示す。なお、内部電極ペースト中のCu添加量及び外部電極ペースト中のCu添加量はいずれも16wt%とした。

## 【0048】

## 【表5】

試料No.	成形体焼成温度(°C)	炉内酸素比率(%)	冷却速度(°C/hr)	備考
1A	950	20	200	焼成温度変更
2A	1000	20	200	
3A	1100	20	200	
4A	1350	20	200	
5A	1370	20	200	
6A	1100	10	200	焼成雰囲気変更
7A(No.3Aと同)	1100	20	200	
8A	1100	50	200	
9A	1100	80	200	
10A	1100	90	200	冷却速度変更
11A	1100	20	50	
12A	1100	20	100	
13A(No.3Aと同)	1100	20	200	
14A	1100	20	300	
15A	1100	20	350	

## 【0049】

【表6】

試料No.	拡散後内部電極Cu濃度(at%)	抵抗値(R <sub>25</sub> )(Ω)	抵抗値ばらつき3CV(%)	B定数(K)	B定数ばらつき3CV(%)	高温放置△R(%)
1A	16	411	10	3611	1.2	4.5
2A	13	127	4	3208	0.5	1.4
3A	12	65	3	3168	0.3	1.3
4A	11	184	5	3312	0.4	1.4
5A	12	470	16	3647	2.0	4.8
6A	15	402	14	3598	1.4	3.6
7A(No.3Aと同)	13	118	4	3244	0.4	1.4
8A	13	74	3	3211	0.2	1.3
9A	14	199	4	3254	0.3	1.3
10A	16	388	9	3578	1.3	3.5
11A	16	354	10	3570	1.6	3.4
12A	13	89	5	3574	0.3	1.2
13A(No.3Aと同)	14	118	4	3249	0.4	1.4
14A	15	213	5	3381	0.4	1.4
15A	16	346	9	3504	1.2	3.7

## 【0050】

## 【実施例5】

下記に示す製造条件を除いて、実施例1と同じ製造条件で、負特性サーミスタ31を作製する。

## 【0051】

負特性サーミスタ素体32（未焼成積層体）を、炉内酸素濃度が20%の焼成雰囲気下で、最高温度が1200℃の条件で焼成する。その後、冷却速度が200℃/hrの条件で最高温度から、表7に示す温度まで冷却させ、その温度で表7に示す時間で保持させる。所定の保持時間が終了した後、再び冷却速度が200℃/hrの条件で室温まで冷却させ、負特性サーミスタ素体32を得る。

## 【0052】

内部電極33、33中のCu濃度、抵抗値、抵抗値ばらつき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた結果を表8に示す。

## 【0053】

【表7】

試料No.	冷却保持 温度(℃)	冷却保持 時間(分)	備考
16	750	240	冷却保持 温度変更
17	800	240	
18	900	240	
19	1000	240	
20	1100	240	
21	1150	240	
22	1000	30	冷却保持 時間変更
23	1000	60	
24(No.19と同)	1000	240	
25	1000	600	
26	1000	700	

【0054】

【表8】

試料No.	拡散後内 部電極Cu 濃度(at%)	抵抗値(R 25)(Ω)	抵抗値ばら つき3CV (%)	B定数(K)	B定数ばら つき3CV (%)	高温放置 ΔR(%)
26	14	388	12	3554	1.2	3.3
27	14	245	4	3398	0.3	1.4
28	14	207	6	3367	0.4	1.6
29	13	187	5	3366	0.4	1.6
30	14	237	5	3368	0.5	1.5
31	16	337	11	3501	1.3	2.7
32	14	465	10	3599	1.7	2.9
33	14	213	4	3367	0.3	1.4
34(No.29と同)	13	187	5	3366	0.4	1.6
35	15	223	4	3387	0.3	1.3
36	16	512	12	3613	1.2	3.1

【0055】

[実施例6]

下記に示す製造条件を除いて、実施例2と同じ製造条件で、負特性サーミスタを作製する。

【0056】

負特性サーミスタ素体32(未焼成積層体)を、炉内酸素濃度が20%の焼成雰囲気下で、最高温度が1200℃の条件で焼成する。その後、冷却速度が20

0°C/hrの条件で最高温度から、表7に示す温度まで冷却させ、その温度で表7に示す時間で保持させる。所定の保持時間が終了した後、再び冷却速度が200°C/hrの条件で室温まで冷却させ、負特性サーミスタ素体32を得る。

## 【0057】

内部電極中のCu濃度、抵抗値、抵抗値ばらつき、B定数、B定数ばらつき、抵抗値変化を調べた結果を表8に示す。なお、内部電極ペースト中のCu添加量及び外部電極ペースト中のCu添加量はいずれも16wt%とした。

## 【0058】

## 【表9】

試料No.	冷却保持 温度(°C)	冷却保持 時間(分)	備考
16A	750	240	冷却保持 温度変更
17A	800	240	
18A	900	240	
19A	1000	240	
20A	1100	240	
21A	1150	240	
22A	1000	30	冷却保持 時間変更
23A	1000	60	
24A(No.19と同)	1000	240	
25A	1000	600	
26A	1000	700	

## 【0059】

【表10】

試料No.	拡散後内部電極Cu濃度(at%)	抵抗値(R <sub>25</sub> )(Ω)	抵抗値ばらつき3CV(%)	B定数(K)	B定数ばらつき3CV(%)	高温放置ΔR(%)
26A	14	377	10	3539	1.0	2.7
27A	13	212	6	3379	0.5	1.2
28A	13	198	4	3348	0.3	1.4
29A	14	168	5	3345	0.3	1.3
30A	14	207	4	3341	0.4	1.3
31A	16	312	9	3488	0.9	2.2
32A	13	433	9	3574	1.3	2.6
33A	14	198	6	3349	0.3	1.3
34A(No.29Aと同)	13	154	3	3351	0.2	1.3
35A	15	208	4	3376	0.4	1.4
36A	16	496	10	3599	1.1	2.7

## 【0060】

表3～10に示すように、実施例3～6の負特性サーミスタの製造方法において、未焼成積層体を焼成する際の温度プロファイルや炉内酸素濃度、冷却条件を制御することにより、Cuの拡散量を細かく調整することができるので、広範囲での抵抗値調整やB定数調整が可能となる。また、抵抗値ばらつきやB定数ばらつき、経時的な抵抗値変化も低減され、信頼性が向上する。

## 【0061】

表3～4の試料No. 1～10によれば、積層体を焼成して焼結体とする工程において、前記積層体を、最高温度1000～1350℃、かつ酸素比率20～80%の雰囲気で焼成することにより、低抵抗で抵抗値ばらつきが小さく、また、B定数ばらつきや高温放置での経時変化の小さい負特性サーミスタ31が得られた。

## 【0062】

なお、表5～6の試料No. 1A～10Aによれば、外部電極にもCuを添加する場合においても、上記と同様な作用効果を有する負特性サーミスタが得られることがわかった。

## 【0063】

また、表3～4の試料No. 11～15によれば、積層体を焼成して焼結体とする工程において、焼成後の冷却速度を100～300℃／時間とすることによ

り、低抵抗で抵抗値ばらつきが小さく、また、B定数ばらつきや高温放置での経時変化の小さい負特性サーミスタ31が得られた。

## 【0064】

なお、表5～6の試料No. 11A～15Aによれば、外部電極にもCuを添加する場合においても、上記と同様な作用効果を有する負特性サーミスタが得られることがわかった。

## 【0065】

さらに、表7～8の試料No. 16～26によれば、焼成後の冷却過程で、800～1100℃で一旦冷却を停止し、その温度で60～600分間保持した後、再び冷却を開始することにより、低抵抗で抵抗値ばらつきが小さく、また、B定数ばらつきや高温放置での経時変化の小さい負特性サーミスタ31が得られた。

## 【0066】

なお、表7～8の試料No. 16A～26Aによれば、外部電極にもCuを添加する場合においても、上記と同様な作用効果を有する負特性サーミスタが得られることがわかった。

## 【0067】

これらは、以下のメカニズムによる。

すなわち、負特性サーミスタ用セラミックからなる積層体を焼成すると、スピネル相と岩塩相とが生成するが、岩塩相生成比率は、焼成温度および焼成雰囲気に大きく影響される。

## 【0068】

焼成温度が上記範囲より高い場合、または炉内酸素濃度が上記範囲より低い場合には、還元雰囲気が強くなり、岩塩相比率が高くなる。

## 【0069】

Cuは岩塩相に取り込まれやすいので、岩塩相比率が高くなると、内部電極33、33中のCuが負特性サーミスタ素体32中に多く拡散する。

## 【0070】

したがって、岩塩相比率が高くなりすぎると、再酸化が進まず、十分にスピネ

ル相が形成できなくなるため、岩塩相中にCuが取り込まれたままとなり、低抵抗化の効果が得られない。

【0071】

一方、焼成温度が上記範囲より低い場合、または炉内酸素濃度が上記範囲より高い場合は、岩塩相が形成されないので、内部電極33、33中からCuが抜け出すことができず、低抵抗化の効果が得られない。

【0072】

また、冷却速度、冷却保持時間および温度は、岩塩相がスピネル相に戻る量、すなわち再酸化量に影響するが、冷却速度が上記範囲より速い場合、または冷却保持時間が上記範囲より短く、冷却保持温度が上記範囲より低い場合は、再酸化が進まず、Cuは岩塩相中に残ったままとなり、低抵抗化の効果が得られない。

【0073】

一方、冷却速度が上記範囲より遅い場合、または冷却保持時間が上記範囲より長く、冷却保持温度が上記範囲より高い場合は、再酸化が進みすぎ、もともとのスピネル相および岩塩相から戻ったスピネル相の両方におけるCuが内部電極33、33中に再度戻る現象が生じる。

【0074】

したがって、内部電極33、33近傍にCu拡散層が形成されないので、低抵抗化の効果が得られない。

【0075】

【発明の効果】

この発明の負特性サーミスタは、内部電極用材料に、Cu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有させることにより、焼成時に内部電極からセラミック素体の外表面近傍を除く略全体へCuを拡散させることができるために、さらなる低抵抗化を実現することが可能となる。

【0076】

また、セラミック素体の外表面近傍はCuが拡散されず低抵抗化されにくいため、外部電極上に電解メッキを施す際に負特性サーミスタ素体表面へのメッキ膜形成を抑制できる。

## 【0077】

さらに、内部電極近傍にCu拡散層が形成され、内部電極とサーミスタ素体間が化学的に接合するので、金属とセラミックの接合性が向上するだけでなく、内部電極を有することで拡散距離の影響が小さくなることから、抵抗値やB定数のばらつき、および経時的な抵抗値変化がより低減される。

## 【0078】

また、この発明の負特性サーミスタの製造方法によれば、焼成時の温度プロファイルや炉内酸素濃度、焼成後の冷却速度、および冷却保持温度および時間を調節することにより、Cuの拡散量を制御することが可能となる。

## 【0079】

したがって、一定の組成であっても、広範囲での抵抗値調整やB定数調整が可能であり、その特性ばらつきも低減され、信頼性が向上する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る負特性サーミスタを示す断面図である。

【図2】 従来の負特性サーミスタを示す断面図である。

【図3】 他の従来の負特性サーミスタを示す断面図である。

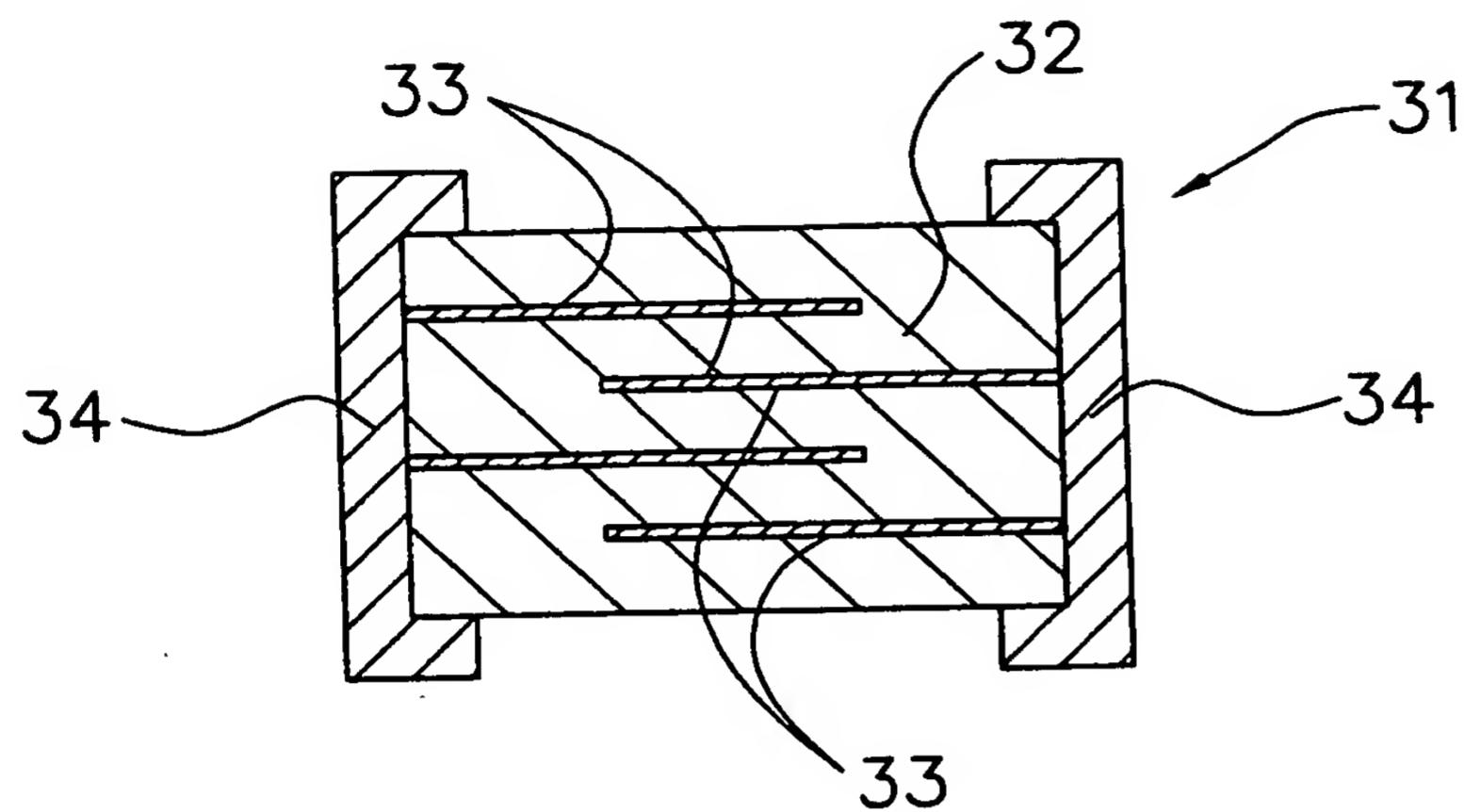
【図4】 さらに他の従来の負特性サーミスタを示す断面図である。

## 【符号の説明】

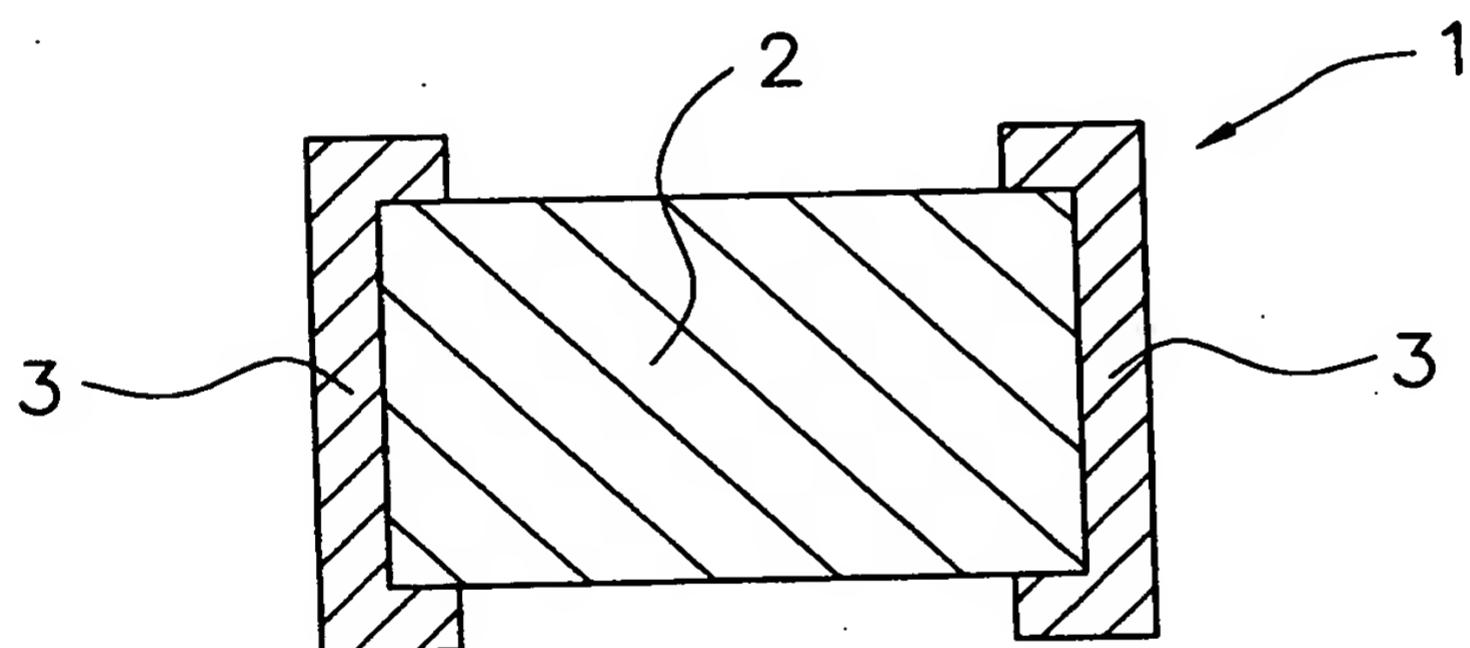
- 3 1 負特性サーミスタ
- 3 2 負特性サーミスタ素体
- 3 3 内部電極
- 3 4 外部電極

【書類名】 図面

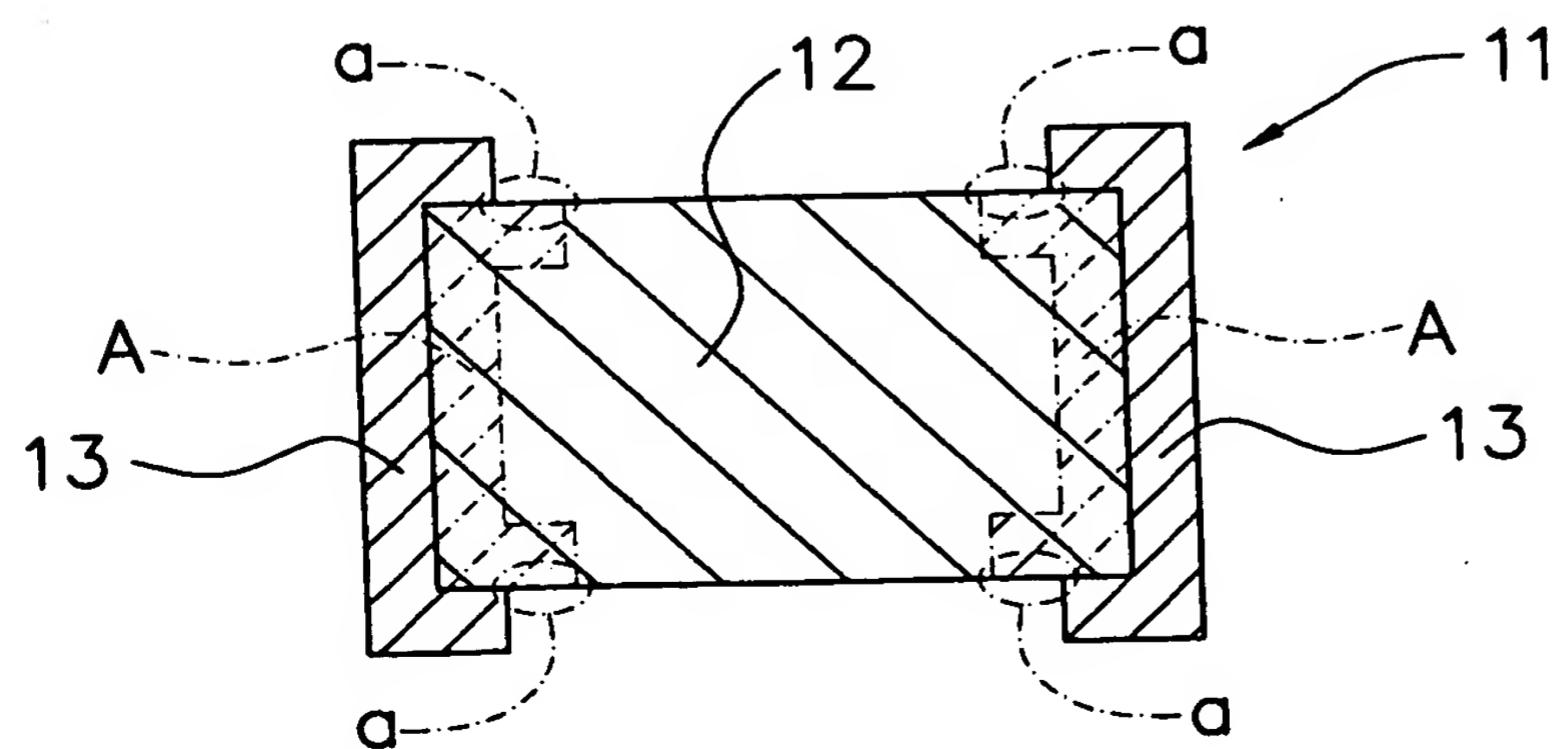
【図1】



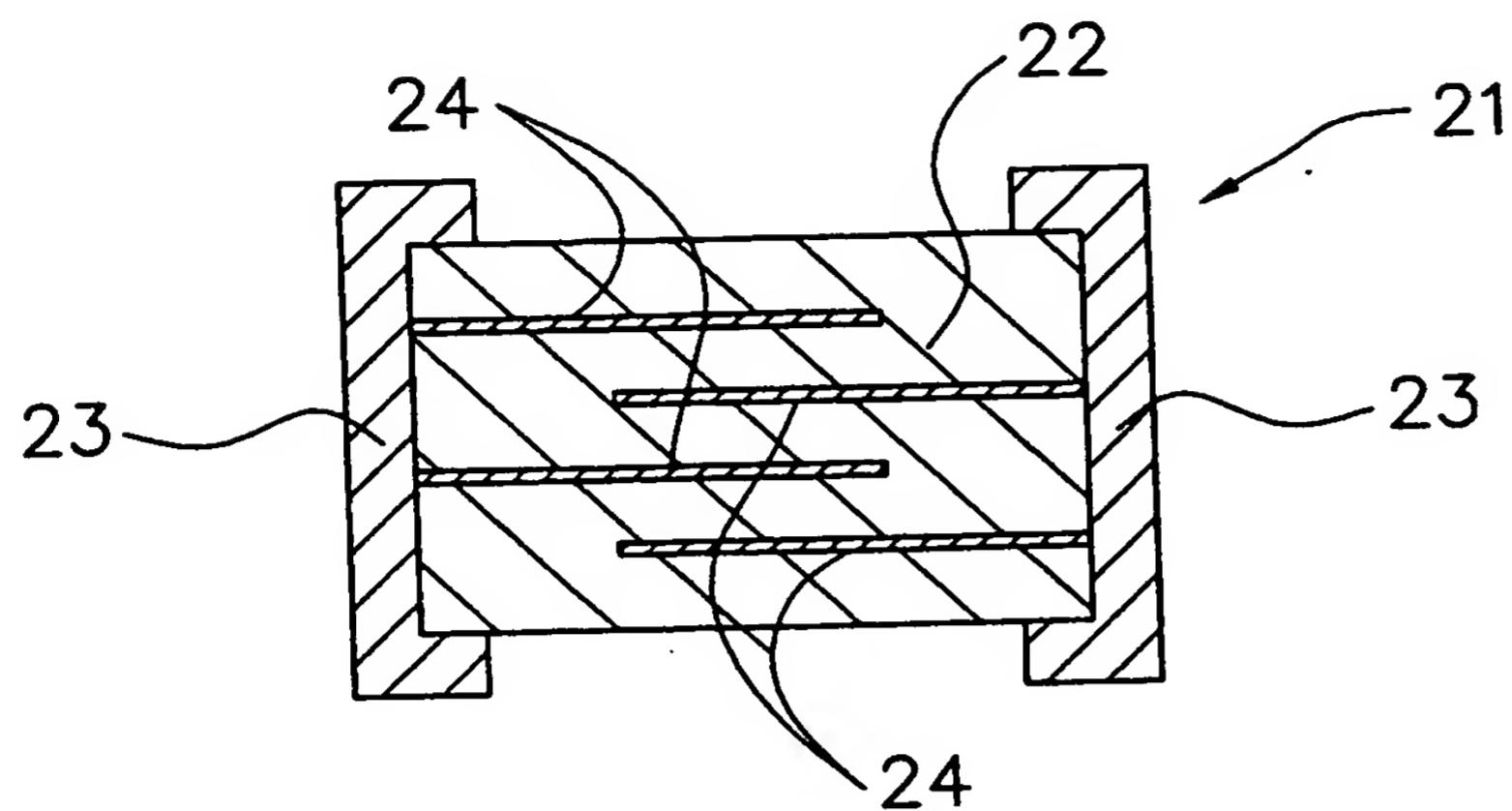
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 内部電極を有する負特性サーミスタにおいて、より低抵抗化を実現し、かつ電解めっき時のめっき成長を防止する。さらに、従来と比べて広範囲での抵抗値調整やB定数調整が可能となる負特性サーミスタ素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 遷移金属酸化物を主成分とし、内部電極を有する負特性サーミスタであって、内部電極形成材料に、Cu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有させる。好ましくは、内部電極形成材料および外部電極形成材料に、Cu、Cu酸化物またはCu化合物のいずれかを含有させる。そして、焼成時の温度プロファイル、炉内酸素濃度、および冷却条件を制御することにより、前記サーミスタ素体の前記内部電極付近に拡散するCuの量を調節する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

氏 名 株式会社村田製作所